

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07153495 A

(43) Date of publication of application: 16.06.95

(51) Int. Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21) Application number: 05340304

(71) Applicant: HAIBARU:KK

(22) Date of filing: 26.11.93

(72) Inventor: NAGAURO TORU

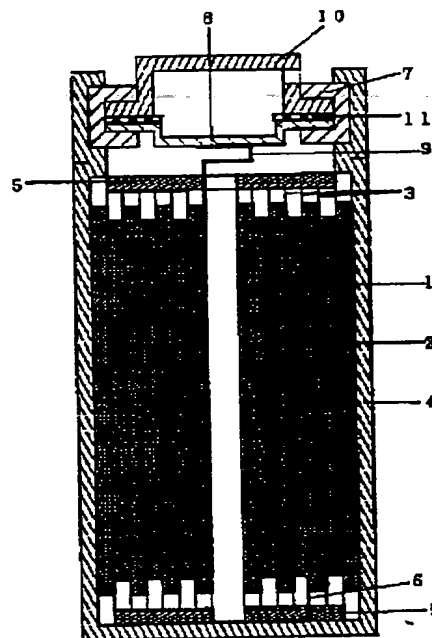
## (54) SECONDARY BATTERY

## (57) Abstract

**PURPOSE:** To prevent the capacity deterioration caused by charge/discharge cycles by adding and mixing one or more oxides selected among  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  to a lithium containing composite oxide, and generating the positive electrode of a lithium ion secondary battery.

**CONSTITUTION:**  $\text{MnO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  are mixed at the atomic ratio of 1:2 between Li and Mn, and the mixture is baked in the air at  $800^\circ\text{C}$  for 20hrs to obtain  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , for example.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is selected among  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , and  $\text{ZnO}$ , and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  of 2 pts.wt. and graphite of 8 pts.wt. are added to  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , of 87 pts.wt. to obtain slurry by wet blending. The slurry is uniformly applied on both faces of an aluminum foil having the thickness of 0.02mm, for example, and serving as a positive electrode current collector, and it is pressed and molded by a roller press machine after drying to form a band-like positive electrode 2. A porous polypropylene separator 3 is sandwiched between a negative electrode 1 and the positive electrode 2, and they are wound into a roll-shape into a wound body to obtain a battery element. The capacity deterioration caused by charge/discharge cycles can be prevented.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



$$\text{Al}_2\text{O}_3 : 2 \text{ parts} \times 1.49 = \boxed{2.3}$$

$$\text{LiMn}_2\text{O}_4 : 87 \text{ parts} \times 1.149 = 100$$

mimosa

claim : .01-10

P15931  
in positive electrode  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$   
NO GEL -  $\text{LiPF}_6$ , EC, DEC

150

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-153495

(43) 公開日 平成7年(1995)6月16日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	Z			
4/02	C			
4/58				

審査請求 未請求 請求項の数 2 書面 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-340304

(22) 出願日 平成5年(1993)11月26日

(71) 出願人 593015001

有限会社ハイバル

福岡県福岡市南区檜原2丁目42-24

(72) 発明者 永浦 亨

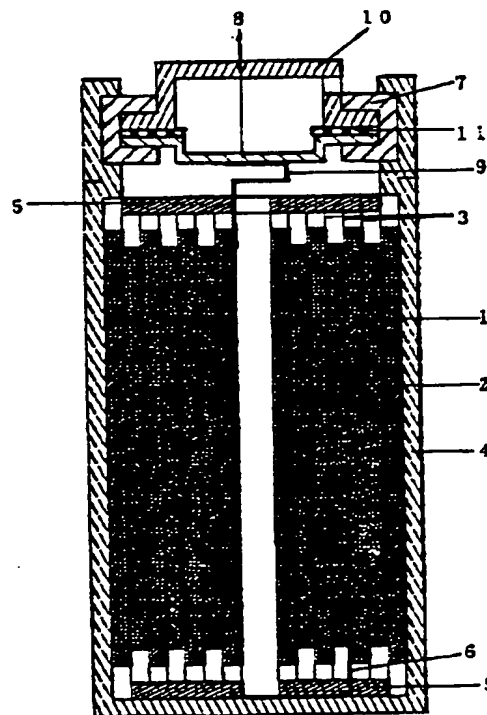
福岡県福岡市南区檜原2丁目42-24

(54) 【発明の名称】 二次電池

(57) 【要約】

【目的】 この発明は、非水電解液二次電池の性能改善に関するものである。

【構成】 リチウム含有複合酸化物（例えば  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  等）を正極活物質として用いる非水電解液二次電池において、正極に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  から選ばれる1種以上の酸化物を添加混合することにより、充放電サイクルに伴う容量劣化が大幅に改善される。特に、リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、負極活物質として黒鉛質炭素材料を使用したリチウムイオン二次電池においては改善効果が著しく、既存の二次電池に充分に代わりうる、高容量、長寿命で且つ安価なリチウムイオン二次電池が実現する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正極、負極、セパレータおよび非水電解液を有する電池であって、前記正極にはリチウム含有複合酸化物が活物質として使用される非水電解液二次電池において、正極中に前記活物質に混じて $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $ZnO$ から選ばれる1種以上の酸化物を添加してなることを特長とする非水電解液二次電池。

【請求項2】正極にはリチウムマンガン複合酸化物（例えば $LiMn_2O_4$ ）が活物質として使用される請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、非水電解液二次電池の性能改善に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化、軽量化が進められる中、その電源として高エネルギー密度の二次電池の要望がさらに強まっている。その要望に答えるため、非水電解液二次電池が注目され、その実用化が試みられて来た。特に負極にリチウム金属を使用する、いわゆるリチウム二次電池は最も可能性が大きいと思われたが、金属リチウム負極は充放電の繰り返しによりパウダー化して著しくその性能が劣化したり、また金属リチウムが dendrite に析出し内部ショートを引き起したりするため、実用的なサイクル寿命に問題があり、今だ実用化は難しい。そこで最近ではカーボンへのリチウムイオンの出入りを利用するカーボン電極を負極とする非水電解液二次電池が開発中である。この電池は本発明者等によって、リチウムイオン二次電池と名付けて1990年に始めて世の中に紹介されたもので（雑誌 Progress In Batteries & Solar Cells, Vol. 9, 1990, p209）、現在では電池業界、学会においても次世代の二次電池“リチウムイオン二次電池”と呼ばれるほどに認識され、その実用化に拍車がかかっている。代表的には正極材料にリチウム含有複合酸化物（例えば $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 等）を用い、負極にはコークスやグラファイト等の炭素質材料が用いられる。実際、正極に $LiCoO_2$ を使用し、負極には特殊な炭素材料（ある程度の乱層構造を有した擬黒鉛材料）を使用して、 $200Wh/l$ 程のエネルギー密度を持つリチウムイオン二次電池が既に少量実用されている。既存のニッケルカドミウム電池のエネルギー密度は $100\sim150Wh/l$ であり、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度は既存の電池のそれをはるかに上回るものである。しかし大きな欠点としてはまず原材料費がかなり高いことである。安価なリチウムイオン二次電池を考えるうえで、資源的な理由からコバルトの価格低下は将来においても望めない。しかし、安価な材料という点ではリチウムマンガン複合酸

2

化物（ $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ 等）が極めて魅力的である。もうひとつの欠点はリチウムイオン二次電池は充放電サイクルに伴う容量の劣化が大きいことである。しかも正極材料としてリチウムマンガン複合酸化物を使用したものではその劣化は著しく大きい。カーボン負極は、充電においては電極中のカーボンへリチウムイオンがドーブされ、放電ではそのカーボンからリチウムイオンが脱ドーブされるだけで、カーボン自身は充放電に際して大きな結晶構造の変化を伴わないので、極めて安定した充放電特性を示し、充放電に伴う特性劣化が少なく、具体的には1000回以上の充放電の繰り返しも可能である。しかし、実際のリチウムイオン二次電池のサイクルに伴う容量の劣化は、正極の特性劣化により支配され、充分満足なレベルとは言えない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明はリチウム含有複合酸化物を主たる正極活物質材料とする非水電解液二次電池のサイクル特性の改善に関するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】課題解決の手段は、正極中に正極活物質であるリチウム含有複合酸化物に混じて、 $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $ZnO$ から選ばれる1種以上の酸化物を添加してなるものである。

【0005】

【作用】正極にリチウム含有複合酸化物（ $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 等）を使用すると、充電状態ではいずれの複合酸化物もリチウムイオンが脱ドーブされた状態となり、不安定になる。従って充放電を何回も繰り返していくうち、正極活物質が徐々に変化し充放電機能を失っていくため、サイクルに伴い容量が劣化していく。そこで本発明者は充電状態にある正極活物質の安定化を目的に鋭意研究した結果、 $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $ZnO$ から選ばれる1種以上の酸化物を活物質に混じて正極中に添加することにより、充電状態の正極活物質の安定性が増し、充放電サイクルに伴う容量劣化がきわめて小さい非水電解液二次電池となることを見いだしたものである。

【0006】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0007】実施例1

図1を参照しながら本発明を具体的な円筒型電池について説明する。図1は本実施例の電池の全体構造を示すものである。本発明を実施するための発電要素である電池素子は次のようにして用意した。2800℃で熱処理を施したメソカーボンマイクロビーズ（ $d_{0.02}=3.37\text{Å}$ ）の90重量部に結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）10重量部を加え、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンと湿式混合してスラリー（ペースト状）にした。そしてこのスラリーを集電体となる厚さ

0.01mmの銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後ローラープレス機で加圧成型して帯状の負極(1)を作成した。続いて正極を次のようにして用意した。市販の二酸化マンガン( $MnO_2$ )と炭酸リチウム( $Li_2CO_3$ )をLiとMnの原子比が1:2の組成比になるように混合し、これを空气中800℃で20時間焼成して $LiMn_2O_4$ を調整した。この $LiMn_2O_4$ の87重量部に $Al_2O_3$ 2重量部、グラファイト8重量部を加えてよく混合し、さらに結合剤としてポリフッ化ビニリデン3重量部と溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンを加えて湿式混合してスラリー(ペースト状)にする。このスラリーを正極集電体となる厚さ0.02mmのアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後ローラープレス機で加圧成型して帯状の正極(2)を作成した。こうして作成した負極(1)と正極(2)はその間に多孔質ポリプロピレン製セパレータ(3)を挟んでロール状に巻き上げて、平均外径15.7mmの巻回体として電池素子を作成した。次にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶(4)の底部に絶縁板(5)を設置し、上記電池素子を収納する。電池素子より取り出した負極リード(6)を上記電池缶の底に溶接し、電池缶の中に1モル/リットルの $LiPF_6$ を溶解したエチレンカーボネイト(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶液を電解液として注入する。その後、電池素子の上部にも絶縁板(5)を設置し、ガスケット(7)を嵌め、防爆弁(8)を図1に示すように電池内部に設置する。電池素子より取り出した正極リード(9)はこの防爆弁に電解液を注入する前に溶接しておく。防爆弁の上には正極外部端子となる閉塞蓋体(10)をドーナツ型PTCスイッチ(11)を挟んで重ね、電池缶の縁をかしめて、図1に示す電池構造で外径16.5mm、高さ65mmの電池(A)を完成した。

#### 【0008】比較例

使用する正極を従来法により作成し、他は全て実施例1と同じにして従来法による電池(X)を作成した。従来法による正極は次のようにして用意される。実施例1で調整した粉末状 $LiMn_2O_4$ の89重量部に、グラファイトを8重量部混合し、さらに結合剤としてポリフッ化ビニリデン3重量部と溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンを加えて湿式混合してスラリー(ペースト状)にする。このスラリーを正極集電体となる厚さ0.02mmのアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後ローラープレス機で加圧成型して帯状の正極(2c)を作

成した。後は、この正極(2c)と実施例1で作成したのと同じ負極(1)をその間に多孔質ポリプロピレン製セパレータ(3)を挟んでロール状に巻き上げて、平均外径15.7mmの電池素子を作成し、全くその後は実施例1と同じにして電池(X)を作成した。

#### 【0009】実施例2

実施例1で調整した $LiMn_2O_4$ の87重量部に $SnO_2$ 2重量部、グラファイト8重量部を混合し、さらに結合剤としてポリフッ化ビニリデン3重量部と溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンを加えて湿式混合してスラリー(ペースト状)にする。続いてこのスラリーを正極集電体となる厚さ0.02mmのアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後ローラープレス機で加圧成型して帯状の正極(2b)を作成した。後は、この正極(2b)と実施例1で作成したのと同じ負極(1)をその間に多孔質ポリプロピレン製セパレータ(3)を挟んでロール状に巻き上げて、平均外径15.7mmの電池素子を作成し、全くその後も実施例1と同じにして電池(B)を作成した。

#### 【0010】テスト結果

こうして実施例1、2及び比較例で作成した電池は、いずれも電池内部の安定化を目的に常温で12時間のエージング期間を経過させた後、充電上限電圧を4.2Vに設定し、常温で8時間の充電を行い、放電は同じく常温で全ての電池について800mAの定電流放電にて終止電圧3.0Vまでを行い、それぞれの電池の初期放電容量を求めた。その後各電池は40℃の高温槽中で充放電サイクル試験を行った。充電電流は400mAで、充電上限電圧は4.2Vに設定して4時間の充電を行い、放電は800mAの定電流放電にて終止電圧3.0Vまで行って充放電を繰り返し、40サイクルおよび100サイクル時点での各電池の800mA放電での放電容量を求めた。その結果は表1にまとめた通りである。表1に示すとおり、本発明による電池(A)および(B)は充放電を繰り返しても、その容量低下が少なく、40サイクル、100サイクルの各時点では従来技術による電池(X)との容量差はかなり大きくなる。本実施例で作成したリチウムイオン電池のように、正極活物質にリチウムマンガ複合酸化物( $LiMn_2O_4$ )を使用する場合は、従来技術では電池(X)に見られるように、特に高温状態での充放電サイクルでは容量がかなり急激に減っていく。100サイクル時点ではすでに初期容量の半分の容量となってしまう。

表1

	初期容量 mAh	40サイクル時点の容量 mAh	100サイクル時点での容量 mAh
電池[A]	970	912	881
電池[B]	950	893	874
電池[X]	880	782	520

しかし表1に示すように、正極に $Al_2O_3$ および $SnO_2$ を添加混合した本発明による電池(A)および(B)では、正極活物質としてリチウムマンガン複合酸化物( $LiMn_2O_4$ )を使用した電池においても、極めて劣化度合いは少なくなり、100サイクル時点でも870~880mAhの放電容量が得られる。これはエネルギー密度にすれば約230Wh/lであり、現在商品化されているコバルトを使用したリチウムイオン二次電池の初期エネルギー密度をも上回るものである。また内部抵抗変化においては、100サイクル終了時点で、従来法による電池(X)では数十ミリオームの変化が見られるのに対し、本発明による電池の内部抵抗変化は(A)、(B)共に数ミリオームで非常に少ないことが確認された。以上のように本発明はリチウムイオン二次電池の最も大きな欠点であったサイクルに伴う容量劣化を大幅に改善することが出来る。なお上述の実施例では本発明の効果がもっとも顕著に現れる例として、正極活物質として $LiMn_2O_4$ を使用した場合について説明したが、 $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ 等他のリチウム含有複合酸化物を正極活物質として使用する非水電解液二次電池においても本発明は改善効果を現すものである。また上述の実施例では正極活物質に混合して $Al_2O_3$ および $SnO_2$ を添加して正極を作成した場合について

説明したが、その他にも $In_2O_3$ および $ZnO$ が同様な添加効果を示す。

#### 【0011】

【発明の効果】以上述べたように本発明にあっては、リチウム含有複合酸化物(例えば $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 等)に $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $ZnO$ から選ばれる1種以上の酸化物を添加混合してリチウムイオン二次電池の正極を作成することにより、リチウムイオン二次電池のこれまでの大きな欠点である充放電サイクルに伴う容量劣化を大幅に改善できる。特に、リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いるリチウムイオン二次電池においては、改善効果が著しく、既存の二次電池に十分に代わりうる、高容量、長寿命で且つ安価なリチウムイオン二次電池を提供できるようになり、その工業的価値は大である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例および比較例における電池の構造を示した模式的断面図

#### 【符号の説明】

1は負極、2は正極、3はセパレータ、4は電池缶、5は絶縁板、6は負極リード、7はガスケット、8は防爆弁、9は負極リード、10は閉塞蓋体である。

【図1】

